

## 아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐 친화합물의 반응성에 관한 연구

정 평진

단국대학교 공과대학 재료공학과  
(1992년 5월 26일 접수, 1992년 8월 5일 채택)

### A Study on the Reactivity of Dioxygen Bridged Palladium Complexes Having Amine Ligands

Pyung-Jin Chung

Department of Materials Engineering, College of Engineering and Technology, Dankook University

(Received May 26, 1992, Accepted August 5, 1992)

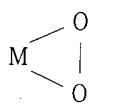
**요약:** 본 연구는 아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐 친화합물의 반응성에 관한 것이다. 이 경우에 합성한 산소가교 팔라듐 친화합물은 산소원으로서 초과산화이온( $O_2^-$ )을 사용했다. 합성한 산소가교 팔라듐 친화합물의 형태를 검토하기 위하여 벤젠 용매중에서 물, 메탄올, 아세트산과의 반응을 행하였다. 그 결과 산소가교 팔라듐 친화합물은 이들과 반응하여 과산화수소( $H_2O_2$ )를 발생하면서 각각 히드록시, 메톡시, 아세톡시가교 팔라듐 친화합물로 변환되었다. 또한 산소가교 팔라듐 친화합물은 치환 폐놀류인 살리실알데히드, 8-히드록시퀴놀린 및 활성메틸렌 화합물인 아세틸아세톤, 디메틸말론산과 반응하여 과산화수소와 단핵 팔라듐 친화합물을 생성했다. 더욱 산소가교 팔라듐 친화합물은 아세톤과도 반응하여 아세토닐가교 팔라듐 친화합물과 과산화수소로 변환되었다. 이것은 친화합물 중의 배위산소가 과산화이온( $O_2^{2-}$ )이며, 강한 염기로서 작용하고 있음을 시사한다.

**Abstract:** This study is related to the reactivity of dioxygen bridged palladium complexes having amine ligands. New dioxygen bridged palladium complexes were prepared using superoxide ion( $O_2^-$ ) as an oxygen source. The reactions of dioxygen palladium complexes prepared in the study were examined in order to clarify the nature of the coordinated dioxygen. Treatments of a solution of the dioxygen bridged palladium complexes in benzene by water, methanol, acetic acid gave hydrogen peroxide( $H_2O_2$ ) and hydroxy, methoxy, acetoxy-bridged palladium complexes, respectively. The dioxygen bridged palladium complexes reacted with substitution phenols of salicylaldehyde, 8-hydroxyquinoline and active methylenes of acetylacetone, dimethyl malonate to afford mononuclear complexes of palladium and hydrogen peroxide. Furthermore, the dioxygen bridged palladium complexes changed to acetonyl bridged palladium complex and hydrogen peroxide reacting with acetone. The results suggest that dioxygen is coordinated as peroxy( $O_2^{2-}$ ) in the complexes and behaves as a strong base.

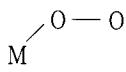
### 1. 서 론

산소친화합물의 반응성에 관한 연구는 많이 행하여 졌으며, 또한 이들을 정리한 총설도 있다[1, 2].

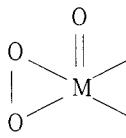
따라서 여기서는 간단히 대표적인 반응에 대해서만 언급하기로 한다. 산소친화합물의 반응을 대별하면 친화합물의 형태로부터 다음과 같이 분류된다.



M=Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Ni (1)



M=Co (2)

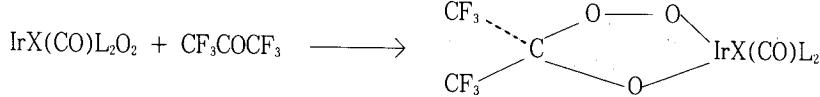


M=Mo, W (3)

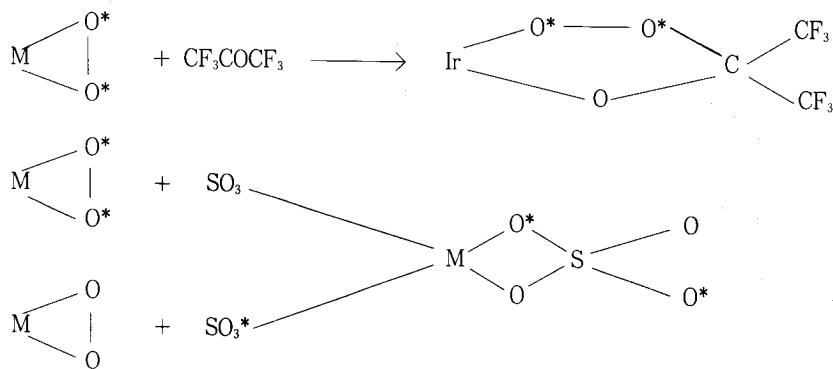
일반적으로 가장 많이 연구되어 있는 것은 (1)의 Side on 형태로 배위된 친화합물이다. 이 형태의 친화합물은 결합길이, 전자밀도 등으로부터 생각하면 Peroxo 친화합물에 속하는 것이 많다. 이 친화합물의 배위산소에는 전자친화성이 없으며, 일반적으로 불포화결합에 대해서는 불활성이다.

반응은 일반적으로 M-O의 결합이 개열하는 경우와 O-O의 결합이 개열하는 경우의 두 가지 예가 알려져 있는데,

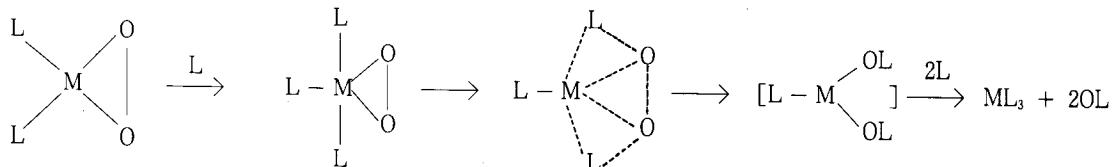
예로서 RCO[3~4], SO<sub>3</sub>[5~7]와의 반응에서는 M-O의 결합이 개열한다.



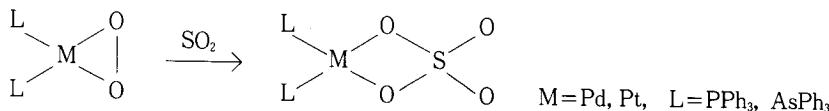
X=Cl, L=AsPh<sub>3</sub>, PMePh<sub>2</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-p)<sub>3</sub>, <sup>18</sup>O<sub>2</sub>(99%)를 사용하면

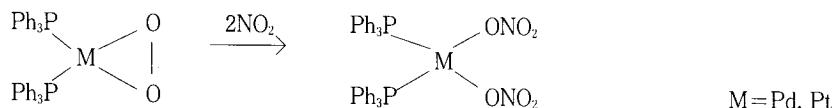
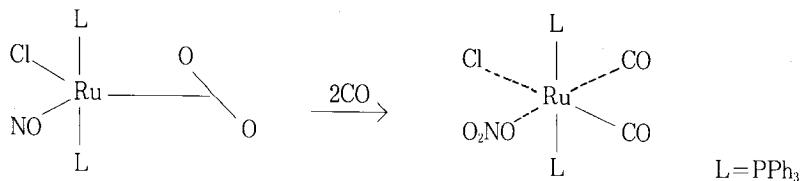
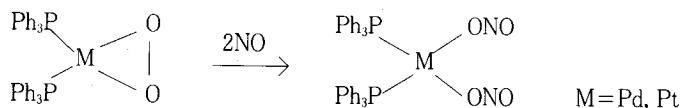


또한 RNC[8~9], PPh<sub>3</sub>[10~14]와의 반응에서는 O-O의 결합이 개열한다.

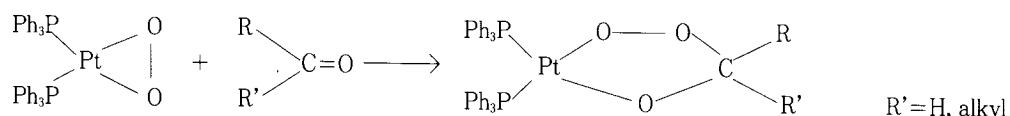
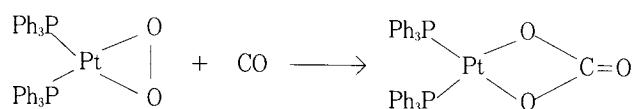
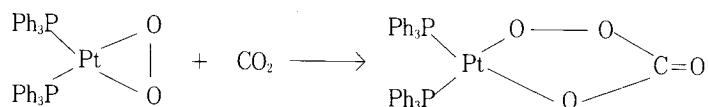


그리나 PPh<sub>3</sub>, RNC의 산화가 많은 산소친화합물에서는 촉매적으로는 진행하지 않으며 화학양론적으로 반응이 진행된다[14~15].

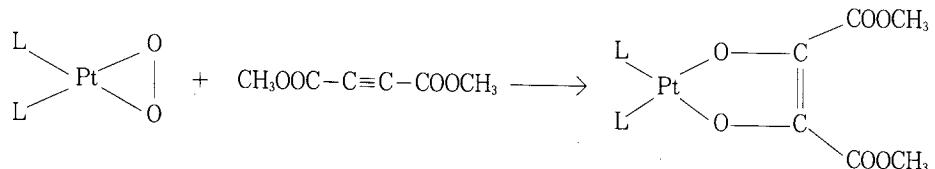
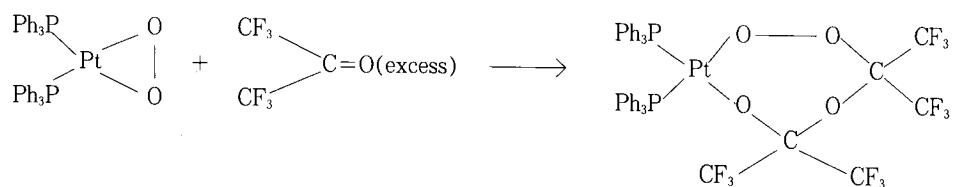




$\text{CO}$ [16],  $\text{CO}_2$ [16~18],  $\text{RR}'\text{CO}$ [3~4],  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ [19] 등은, 산소친화합물에 부가하여 새로운 형태의 친화합물을 생성한다.

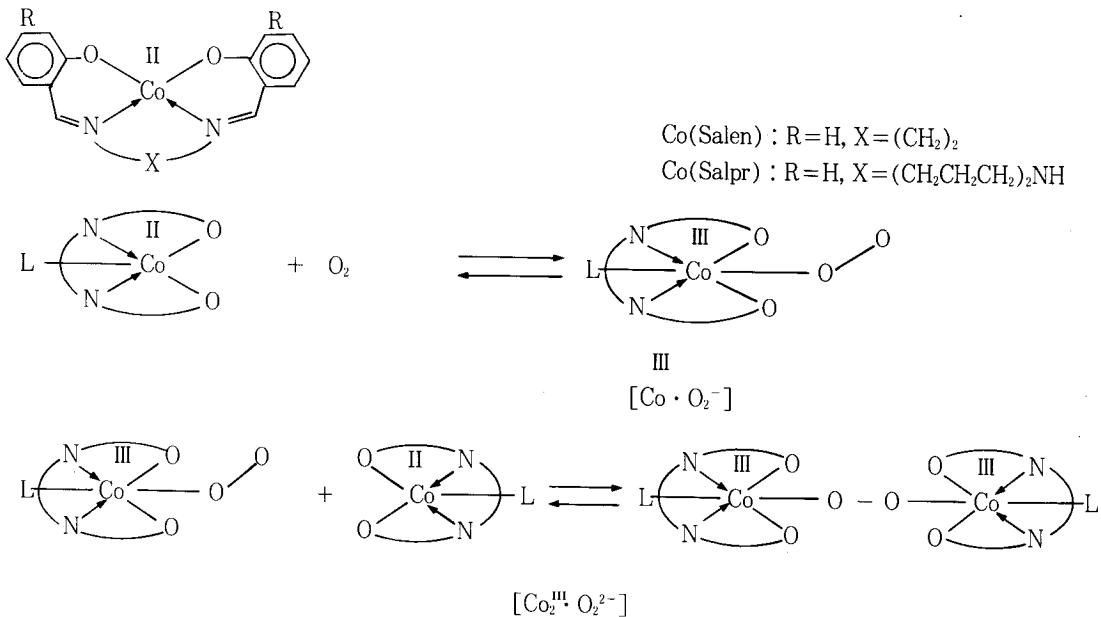


특히 과잉의  $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ 와 반응하는 경우에는



(2)의 형태를 갖는 친화합물은 주로 cobalt-Schiff base에서의 반응이 보고되어 있다[20]. 그리고 Co

(Salen), Co(Salpr)의 경우에는 다음과 같은



의 평형반응이 보고된 바 있다[21]. End-on 형태의 단핵착화합물 $[\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2^-]$ 에서는 phenol류에의 산소도입반응[22~24], indole류에의 산화적 개열반응 등의 촉매로 되며[25~26],  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2^-]$ 형태의 이핵착화합물의 경우에는 배위산소의 염기성이 강하기 때문에 flavonol류에의 산소첨가분해의 촉매로서 작용하고 있다[27].

(3)의 형태를 갖는 착화합물은 배위산소가 형식적으로는  $\text{O}_2^{2-}$ 이지만, 실효전하는 -2가보다도 훨씬 작아 산소가 친전자성을 떠므로 올레핀의 에폭시화제로서 알려져 있다[28].

이외에도  $\pi$ -알릴리간드를 갖는 산소가교 팔라듐착화합물의 합성과 반응성에 관한 연구가 보고된 바 있다[29~30].

본 연구는 아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐착화합물의 반응성에 관한 연구로서, 본 연구에서 사용한 산소착화합물은 아민을 리간드로 갖는 염소가교 팔라듐착화합물[31~32]에 대해서 산소원으로서 초과산화이온( $\text{O}_2^-$ )을 사용하여 구해치환반응과 전자이동반응에 의하여 합성했다[33].

이 방법에 의하여 합성한 아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐착화합물은 원자가가 낮은 전이금속착화합물에 산소분자를 산화적으로 부가시켜 합성하는 종전의 방법과 다르며, 또한 새로운 형태의 착화합물이기 때문에 새로운 반응성이 기대된다. 따라서 그의 반응성을 밝히기 위하여 각종 시약을 사용하여 반응을 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

반응에 사용한 메탄올, 아세트산 및 아세톤을 和光純藥製品의 특급시약을 사용했으며, 또한 살리실알데히드, 8-히드록시퀴놀린, 아세틸아세톤 및 디메틸말론산도 東京化成의 특급시약을 사용했다. 기기분석에 사용한 NMR은 Varian EM-360을, IR은 Perkin-Elmer 1310을, C, H 및 N의 원소분석은 Yanaco MT-3을 그리고 분해융점은 Gallenkamp 4AO875를 사용해서 측정했다.

### 2.2. 착화합물의 제조

#### 2.2. 1. 히드록시가교, 메톡시가교 및 아세톡시가교 팔라듐착화합물

[Di- $\mu$ -peroxy-bis(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N)dipalladium(II)]의 산소가교 착화합물 579mg (0.99mmol)을 벤젠 30mℓ에 용해시키고,  $\text{H}_2\text{O}$  5mℓ와 실온에서 30분 교반하면, 반응용액은 갈색으로부터 황색으로 변했다. 온수중에서, 벤젠 및 물을 진공 제거하여 [Di- $\mu$ -hydroxo-bis(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N)dipalladium(II)]의 황색프리즘 결정의 히드록시가교 착화합물 499mg (0.85mmol)을 얻었다.

또한 [Di- $\mu$ -peroxy-bis(N, N-dimethyl-1-naph-

thylamine-8-C, N) dipalladium(II)]의 산소가교 팔라듐 친화합물 281mg(0.48mmol)을 벤젠 30mℓ에 용해시키고, 메탄올 5mℓ와 실온에서 30분 교반하여 [Di- $\mu$ -methoxy-bis(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N) dipalladium(II)]의 황색프리즘 결정의 아세특시가교 친화합물 246mg(0.40mmol)을 얻었다.

더욱 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(N, N-dimethylbenzylamine-2-C, N) dipalladium(II)]의 산소가교 친화합물 512mg(1.00mmol)을 벤젠 30mℓ에 용해시키고, 아세트산 2mℓ와 실온에서 30분 교반하여 [Di- $\mu$ -acetato-bis(N, N-dimethylbenzylamine-2-C, N) dipalladium(II)]의 황색프리즘 결정의 아세특시가교 친화합물 410mg(0.80mmol)을 얻었다.

이와 같은 방법에 의하여 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(2-me-

thoxy-2-methyl-3-N, N-dimethylaminopropyl)dipalladium(II)]의 산소가교 친화합물 228mg(0.45mmol)으로부터, [Di- $\mu$ -acetato-bis(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethylaminopropyl)dipalladium(II)]의 황색침상결정의 아세특시가교 친화합물 212mg(0.36mmol)을 얻었다.

마찬가지의 방법에 의하여 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(N, N-dimethyl-1-naphthyl-amine-8-C, N) dipalladium(II)]의 산소가교 친화합물 281mg(0.48mmol)으로부터, [Di- $\mu$ -acetato-bis(N, N-dimethyl-1-naphthyl-amine-8-C, N) dipalladium(II)]의 갈색프리즘 결정의 아세특시가교 친화합물 259mg(0.39mmol)을 얻었다.

이와 같이 제조한 각각의 친화합물에 대한 결과는 Table 1에 표시했다.

Table 1. Hydroxy, Methoxy and Acetoxy Bridged Dipalladium(II) Complexes

Complexes 2	Yield (%)	Color	Dec. temp.(°C)	NMR( $\delta$ ) in CDCl <sub>3</sub>	IR(cm <sup>-1</sup> ) $\nu$ C=O	Anal. (%) Calcd. (found)
L= $\text{C}$ Y=HO <sup>-</sup>	86	yellow prism	188~190	1.77(2H), 3.28(12H), 6.90-7.80(12H).	—	C:48.91(49.11) H: 4.76( 4.76) N: 4.76( 4.40)
L= $\text{C}$ Y=CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	83	yellow prism	> 200	2.98(6H), 3.35(12H), 6.90-7.80(12H).	—	C:50.75(49.66) H: 4.88( 4.61) N: 4.55( 4.54)
L= $\text{a}$ Y=CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	80	yellow prism	138~140	1.23(6H), 1.84(4H), 2.25(4H), 2.72(12H), 3.00(6H), 3.31(6H).	1560	C:36.56(35.29) H: 6.43( 7.12) N: 4.74( 5.04)
L= $\text{b}$ Y=CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	80	yellow prism	195~197	2.04(6H), 2.73(12H), 3.30(4H), 6.90-7.30(8H).	1570	C:44.09(44.65) H: 5.01( 5.58) N: 4.68( 4.00)
L= $\text{c}$ Y=CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	83 86	brown prism	164~166	2.20(6H), 2.67(6H), 3.32(6H), 6.70-7.60(12H).	1580	C:50.10(50.72) H: 4.47( 4.62) N: 4.17( 3.85)

## 2. 2. 2. 살리실알데히드배위 및 8-옥시퀴놀린배위 팔라듐 친화합물

[Di- $\mu$ -peroxo-bis(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethylaminopropyl)dipalladium(II)]의 산소가교 친화합물 169mg(0.33mmol)을 벤젠 30mℓ에 용해시키고, 살리실알데히드 85mg(0.70mmol)과 실온에서 30분 반응시켜 [Salicylaldehydo(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethylaminopropyl)palladium(II)]의 짙은 녹색프리즘 결정의 살리실알데히드배위 친화합물 195mg

(0.55mmol)을 얻었다.

이와 같은 방법에 의하여 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(N, N-dimethylbenzylamine-2-C, N) dipalladium(II)]의 산소가교 친화합물 214mg(0.42mmol)으로부터 [Salicylaldehydo(N, N-dimethylbenzylamine-2-C, N) palladium(II)]의 갈색프리즘 결정의 살리실알데히드배위 친화합물 249mg(0.69mmol)을 얻었다.

마찬가지의 방법에 의하여 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N) dipalladium(II)]

의 산소가교 치화합물 281mg(0.48mmol)으로부터, [Salicylaldehydo(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N)palladium(II)]의 얇은 녹색프리즘결정의 살리실알데히드배위 치화합물 340mg(0.86mmol)을 얻었다.

또한 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethylaminopropyl)dipalladium(II)]의 산소가교 치화합물 211mg(0.42mmol)을 벤젠 30mℓ에 용해시키고, 8-hydroxyquinoline 123mg(0.84mmol)과 실온에서 30분 반응시켜 [8-Oxyquinolino(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethylaminopropyl)palladium(II)]의 황색프리즘결정의 8-옥시퀴놀린배위 치화합물 289mg(0.76mmol)을 얻었다.

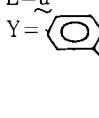
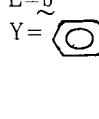
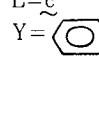
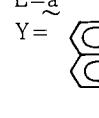
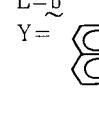
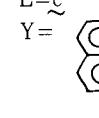
이와 같은 방법에 의하여 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(N,

N-dimethylbenzylamine-2-C, N)dipalladium(II)]의 산소가교 치화합물 263mg(0.50mmol)으로부터 [8-Oxyquinolino(N, N-dimethylbenzylamine-2-C, N)palladium(II)]의 황색분말의 8-옥시퀴놀린배위 치화합물 310mg(0.81mmol)을 얻었다.

마찬가지의 방법에 의하여 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N)dipalladium(II)]의 산소가교 치화합물 282mg(0.48mmol)으로부터 [8-Oxyquinolino(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N)palladium(II)]의 갈색분말의 8-옥시퀴놀린배위 치화합물 359mg(0.85mmol)을 얻었다.

이와같이 재조한 각각의 치화합물에 대한 결과는 Table 2에 표시했다.

Table 2. Salicylaldehydo and 8-Oxoquinolino Chelated Palladium(II) Complexes

Complexes 3	Yield (%)	Color	Dec. temp.(°C)	NMR( $\delta$ ) in CDCl <sub>3</sub>	IR(cm <sup>-1</sup> ) $\nu$ C=O	Anal.(%) Calcd. (found)
L=a 	83	moss green prism	96~98	1.21(3H), 2.15(2H), 2.67(2H), 2.73(3H), 2.95(3H), 3.30(3H) 6.30-7.40(4H), 9.13(1H)	1620	C:47.01(47.35) H: 5.88( 6.11) N: 3.92( 3.51)
L=b 	82	brown prism	115~118	2.65(3H), 2.92(3H), 3.79(2H), 6.40-7.60(8H), 9.22(1H).	1610	C:53.13(52.36) H: 4.70( 4.93) N: 3.87( 3.95)
L=c 	90	moss green prism	123~125	3.37(6H), 6.30-7.70(10H) 9.18(1H).	1600	C:57.37(56.64) H: 4.28( 4.19) N: 3.53( 3.42)
L=a 	91	yellow prism	141~143	1.27(3H), 2.14(2H), 2.73(2H), 2.93(3H), 3.12(3H), 3.30(3H), 6.60-8.30(6H).	—	C:50.47(49.81) H: 5.79( 5.42) N: 7.36( 7.11)
L=b 	81	yellow powder	165~167	2.88(6H), 4.02(2H), 6.60-8.70(10H).	—	C:56.19(56.21) H: 4.68( 4.78) N: 7.29( 7.18)
L=c 	89	brown powder	184~186	3.52(6H), 6.80-9.00(12H).	—	C:59.94(60.90) H: 4.288( 4.31) N: 6.66( 6.55)

### 2. 2. 3. 아세틸아세토네이트배위 및 디메틸말로네이트 배위 팔라듐치화합물

[Di- $\mu$ -peroxo-bis(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethylaminopropyl)dipalladium(II)]의 산소가교 치화합물 492mg(0.97mmol)을 벤젠 30mL에 용해시키고, 아세틸아세톤 296mg(2.96mmol)과 실온에서 30분 반응시켜 [Acetylacetonato(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethylaminopropyl)palladium(II)]의 적갈색 프리즘결정의 아세틸아세토네이트배위 치화합물 604mg(1.80mmol)을 얻었다.

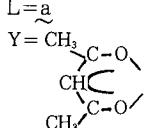
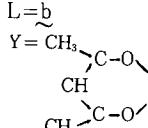
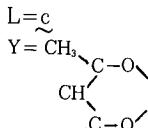
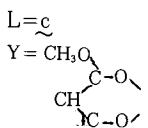
이와 같은 방법에 의하여 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(N, N-dimethylbenzylamine-2-C, N)dipalladium(II)]의 산소가교 치화합물 229mg(0.45mmol)으로부터 [Acetylacetonato(N, N-dimethylbenzylamine-2-C, N)palladium(II)]의 황색분말의 아세틸아세토네이트배위 치화합물 258mg(0.76mmol)을 얻었다.

마찬가지의 방법에 의하여 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N)dipalladium(II)]의 산소가교 치화합물 287mg(0.49mmol)으로부터 [Acetylacetonato(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N)palladium(II)]의 갈색분말의 아세틸아세토네이트배위 치화합물 269mg(0.72mmol)을 얻었다.

또한 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N)dipalladium(II)]의 산소가교 치화합물 246mg(0.42mmol)을 벤젠 30mL에 용해시키고, 디메틸말론산 140mg(1.60mmol)과 실온에서 30분 반응시켜 [Dimethylmalonato(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N)palladium(II)]의 적갈색 프리즘 결정의 디메틸말로네이트배위 치화합물 305mg(0.75mmol)을 얻었다.

이와같이 제조한 각각의 치화합물에 대한 결과는 Table 3에 표시했다.

Table 3. Acetylacetonato and Dimethylmalonato Chelated Palladium(II) Complexes

Complexes 4	Yield (%)	Color	Dec. temp.(°C)	NMR( $\delta$ ) in CDCl <sub>3</sub>	IR(cm <sup>-1</sup> ) $\nu_{C=O}$	Anal. (%) Calcd. (found)
L=a Y = 	93	red brown prism	75~77	1.21(3H), 1.85(6H), 2.02(2H), 2.65(2H), 2.68(3H), 2.90(3H), 3.28(3H), 5.14(1H).	1590	C:42.93(42.46) H: 6.86( 6.85) N: 4.17( 3.63)
L=b Y = 	84	yellow prism	112~115	1.98(6H), 2.58(3H), 2.86(3H), 3.90(2H) 5.27(1H), 6.50~7.40(4H).	1570	C:49.50(47.82) H: 5.60( 5.53) N: 4.13( 3.86)
L=c Y = 	74	red brown prism	153~156	2.02(6H), 3.31(6H), 5.32(1H), 7.20~7.70(6H),	1585	C:54.34(53.94) H: 5.06( 4.88) N: 3.73( 3.49)
L=c Y = 	89	red brown prism	167~169	3.35(6H), 3.72(6H), 4.31(1H), 6.70~7.80(6H).	1620	C:50.07(50.55) H: 4.66( 4.85) N: 3.44( 3.68)

### 2. 2. 4. 아세토닐가교 팔라듐치화합물

[Di- $\mu$ -peroxo-bis(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethylaminopropyl)dipalladium(II)]의 산소가교

치화합물 505mg(1.00mmol)을 벤젠 30mL에 용해시키고, 아세톤 5mL와 실온에서 30분 반응시켜 [Di- $\mu$ -acetonyl-bis(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethyl-

laminopropyl)dipalladium(II)]의 황색분말의 아세토닐가교 착화합물 481mg(0.82mmol)을 얻었다.

이와 같은 방법에 의하여 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(N,N-dimethylbenzylamine-2-C, N)dipalladium(II)]의 산소가교 착화합물 513mg(1.00mmol)으로부터 [Di-

$\mu$ -acetonyl-bis(N,N-dimethylbenzylamine-2-C, N)dipalladium(II)]의 적갈색분말의 아세토닐가교 착화합물 506mg(0.85mmol)을 얻었다.

이와같이 제조한 각각의 착화합물에 대한 결과는 Table 4에 표시했다.

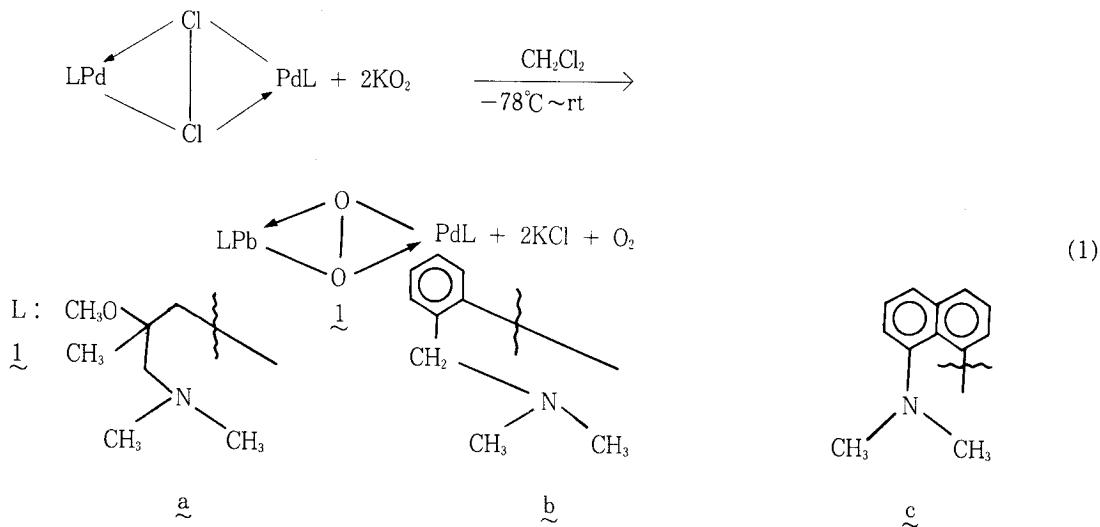
Table 4. Acetonyl Bridged Dipalladium(II) Complexes

Complexes 5	Yield (%)	Color	Dec. temp.(°C)	NMR( $\delta$ ) in CDCl <sub>3</sub>	IR(cm <sup>-1</sup> ) $\nu$ C=O	Molecular Weight	Anal. (%) Calcd. (found)
L=a Y=CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	82	yellow prism	135~137	1.20(6H), 1.52(4H), 1.80(4H), 1.98(6H), 2.17(4H), 2.47(6H), 2.70(6H), 3.28(6H).	1550 (595)	586.8 (595)	C: 40.90(41.49) H: 7.16( 7.40) N: 4.77( 4.77)
L=b Y=CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	85	red brown powder	157~158	2.13(6H), 2.49(4H), 2.67(12H), 3.80(4H), 6.70~7.50(8H).	1560 (590)	594.8 (590)	C: 48.42(47.82) H: 5.72( 5.79) N: 4.71( 4.53)

### 3. 결과 및 고찰

출발물질로서 사용되는 3종류의 아민이 배위된 산소가교 팔라듐 착화합물 1은, 아민을 리간드로 갖는

염소가교 팔라듐 착화합물[29~30]에 대해서, 산소원으로서 초과산화이온(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)을 사용하여 구해치환반응과 전자이동에 의한 음이온 교환법으로 합성했다[31].



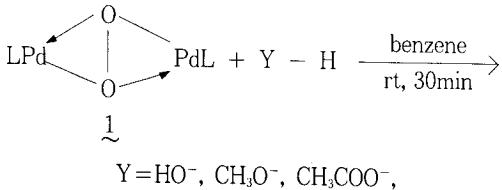
합성한 산소착화합물 1은 아민을 리간드로 가지며 동시에 산소를 가교한 새로운 형태의 착화합물로서 새로운 반응성이 기대되기 때문에 반응성을 연구검토하기 위하여 각종 시약과의 반응을 행하였다.

#### 3. 1. 물, 메탄올 및 아세트산과의 반응

아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐 착화합물 1은, 벤젠 용매중 물, 메탄올 및 아세트산과 쉽게 반응하여 각각 히트록시가교, 메톡시가교 및 아세톡시가교

팔라듐 치화합물  $\sim$  2를 생성한다. 이때, 가교산소는 물, 메탄올 및 아세트산으로부터 프로톤을 탈취하여  $H_2O_2$ 로 유리됨을 요오드적정(iodometry)으로 확인했다.

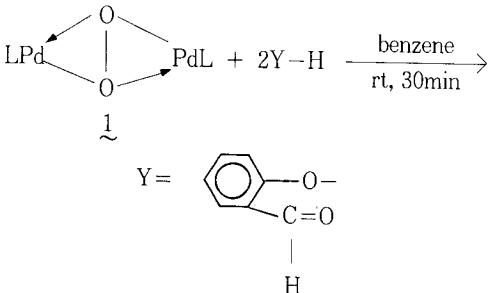
생성한 치화합물  $\sim$  2의 수득율 및 spectrum data를 표 1에 표시한다. 히드록시가교 치화합물과 메톡시가교 치화합물은 상온에서 불안정하기 때문에 질소분위기에서도 3일정도 경과하면 분해했지만, 그러나 아세톡시가교 치화합물은 상온에서 안정하기 때문에 분해



### 3.2. 치환페놀류와의 반응

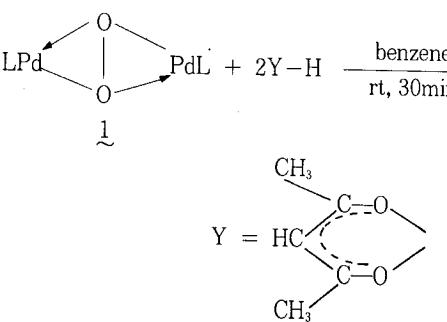
아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐 치화합물  $\sim$  은, 치환페놀유인 살리실알데히드 및 8-히드록시퀴놀린과도 반응하여, 각각 대응하는 살리실알데히드배위 및 8-옥시퀴놀린배위 치화합물  $\sim$  3을 생성하였다.

치화합물  $\sim$  3의 spectrum data를 표 2에 표시하였고

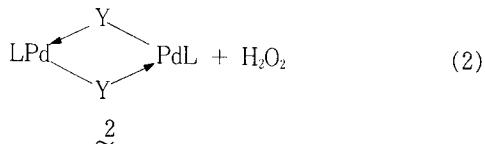


### 3.3. 활성메틸렌 화합물과의 반응

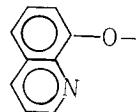
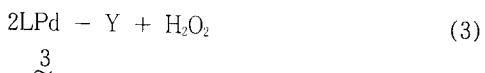
아민을 리간드로 갖는 산소가교 치화합물  $\sim$  1의 배위산소는, 아세틸아세톤( $pK_a$  9) 및 디메틸말론산



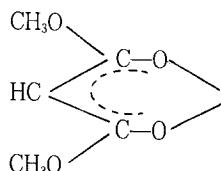
되지 않았다.  $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 히드록시가교 치화합물은 1.77ppm에 hydroxy proton의 흡수를 그리고 메톡시가교 치화합물은 2.98ppm에 methoxy proton의 흡수를 나타내었다. 또한 아세톡시가교 치화합물은 IR스펙트럼에서 특징적인  $\text{C=O}$ 에 귀속되는 흡수를 각각 1560~1580 $\text{cm}^{-1}$ 에 나타냈으며,  $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 각각 1.23~2.20ppm에 acetoxy proton의 흡수를 나타내었다.



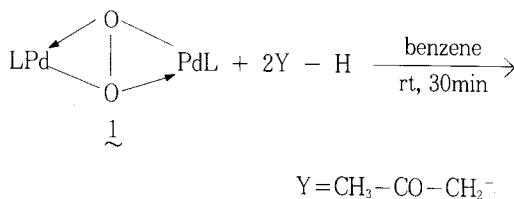
다. 이들은 모두 분자내의 배위로 인하여 상온에서 안정하다. 특히 살리실알데히드배위 치화합물은 IR스펙트럼에서  $\text{C=O}$ 에 귀속되는 신축진동의 흡수를 1600~1620 $\text{cm}^{-1}$ 에 나타냈으며, 또한  $^1\text{H-NMR}$ 에서도 9.13~9.22ppm에 formyl proton의 흡수를 나타냈다.



( $pK_a$  13)으로부터 프로톤을 탈취하여 과산화수소로 유리되고, 각각 대응하는 단핵 치화합물  $\sim$  4를 생성하였다.



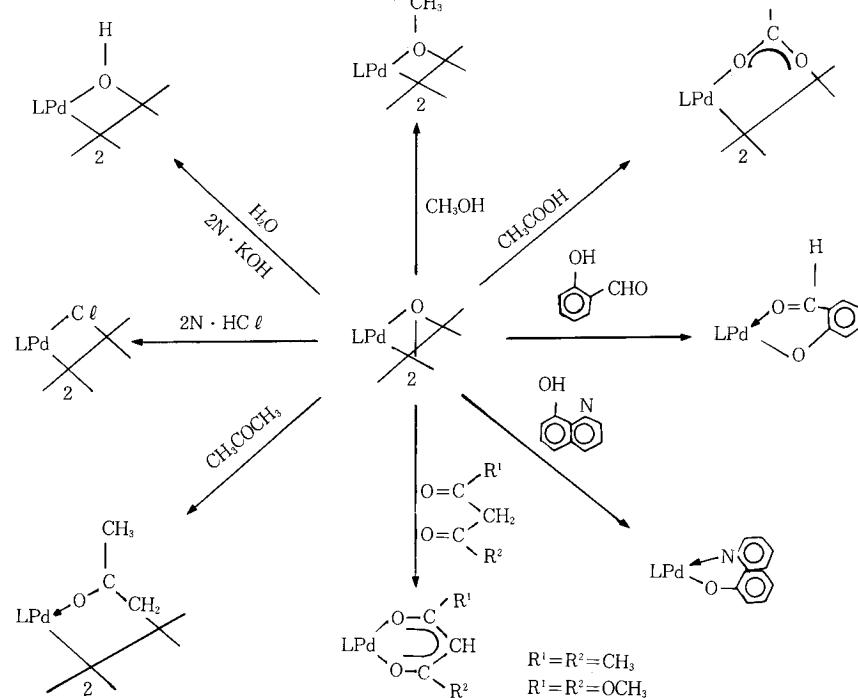
아세틸아세토네이트배위 및 디메틸말로네이트배위 착화합물<sub>4</sub>의 spectrum data를 표 3에 표시하였다. 이들은 IR스펙트럼에서 특징적인 C=O의 신축진동에 귀속되는 흡수를 1570~1620cm<sup>-1</sup>에 나타냈으며, 또한 <sup>1</sup>H-NMR스펙트럼에서도 enolate proton의 흡수가 4.31~5.32ppm에서 관찰되기 때문에 분자내의 배



아세토닐가교 착화합물<sub>5</sub>의 spectrum data를 표 4에 나타냈다. IR스펙트럼에서 특징적인 C=O의 신축진동에 귀속되는 흡수를 1550~1560cm<sup>-1</sup>에 나타냈다.

특히 이들의 구조는 단핵의 oxy- $\pi$ -allyl complex

( $\text{LPd} - \text{C}(\text{CH}_2)^2=\text{O}$ )도 생각되지만, 벤젠의 응고



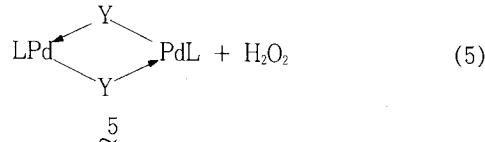
#### 4. 결 론

현재에 이르기까지 많은 전이금속의 산소착화합물이 합성되었지만, 이들은 거의 대부분 원자가가 낮은

위를 알 수 있다.

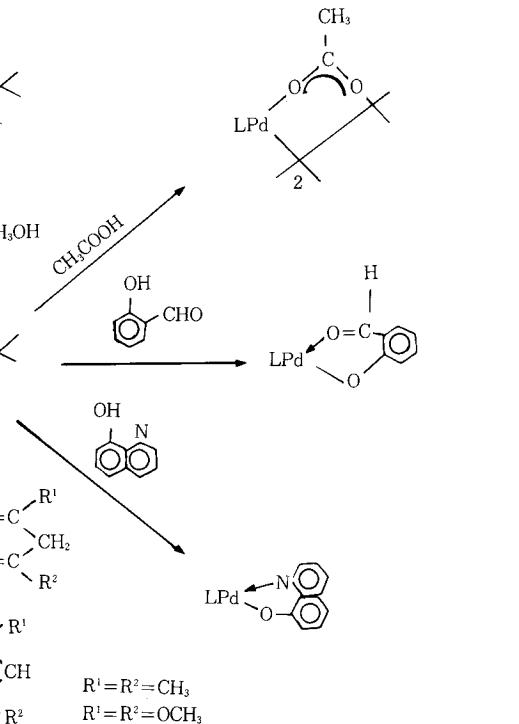
#### 3. 4. 아세톤과 반응

아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐 착화합물<sub>1</sub>은 아세톤( $pK_a$  20)과도 반응하여 안정한 이핵의 아세토닐가교 착화합물<sub>5</sub>를 생성한다.



점 강하법에 의한 분자량 측정결과 이핵 착화합물로 밝혀졌다.

아민을 리간드로 갖는 산소가교 착화합물<sub>1</sub>의 각종 시약과의 반응은 다음과 같다.



전이금속 착화합물에 산소분자를 산화적으로 부가시켜 합성하고 있다. 그러나 본 연구에서 사용한 아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐 착화합물은, 아민을 리간드로 갖는 염소가교 팔라듐 착화합물과 초과

산화이온( $O_2^-$ )을 구해치환과 전자이동에 의한 음이 온교환방법으로 합성했다. 이 방법에 의하여 합성한 산소가교 친화합물은 새로운 형태의 친화합물로서 새로운 반응성이 기대되기 때문에 각종 시약과의 반응을 수행하였다. 그 결과, 아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐 친화합물은 물, 메탄올 및 아세트산과 반응하여 과산화수소( $H_2O_2$ )를 발생하면서, 각각 히드록시, 메톡시 및 아세톡시가교 팔라듐 친화합물을 변환되었다. 또한 산소가교 친화합물은 치환페놀류 및 활성메틸렌기를 갖는 물질과도 반응하여 그에 상당하는 단핵친화합물을 생성하였다. 더욱 산소가교 친화합물은 아세톤과도 반응하여 아세토닐 가교 친화합물로 변환되었다. 이상의 결과로부터 아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐 친화합물중의 배위산소는 peroxy( $O_2^{2-}$ )이며, 매우 염기성이 강하다라고 하는 사실이 밝혀졌다.

### 감사의 말

본 연구는 한국학술진흥재단의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- S. Otsuka, A. Nakamura, and Y. Tatsuno, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6994(1969); *Inorg. Chem.*, **11**, 2058(1972).
- G. Henrici-Olive and S. Olive, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 29(1974).
- R. Ugo, F. Conti, S. Cenini, R. Mason, and G. B. Robertson, *Chem. Commun.*, 1498(1968).
- P. J. Hayward, D. W. Blake, G. Wilkinson, and C. J. Nyman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5873 (1970).
- C. D. Cook and G. S. Jauhal, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3066(1967).
- R. W. Horn, E. Weissberger, and J. P. Collman, *Inorg. Chem.*, **9**, 2367(1970).
- J. Valentine, D. Valentine, and J. P. Collman, *Inorg. Chem.*, **10**, 219(1971).
- S. Otsuka, A. Nakamura, and Y. Tatsuno, *Chem. Commun.*, 836(1967).
- G. Wilke, H. Schott, and P. Heimbach, *Angew. Chem.*, **79**, 62(1967).
- J. P. Birk, J. Halpern, and A. L. Pickard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4491(1968).
- J. Halpern and A. L. Pickard, *Inorg. Chem.*, **9**, 2798(1970).
- B. W. Graham, K. R. Laing, C. J. O'Connor, and W. R. Roppe, *J. Chem. Soc., Dalton* 1237 (1972).
- S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, and M. Miki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 3761(1972).
- J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 136(1968).
- C. J. Nyman and G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, 407(1967).
- P. J. Hayward, D. W. Blake, C. J. Nyman, and G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, 987(1967).
- Y. Tatsuno and S. Otsuka, 第26回有機金屬討論豫稿集 A214(1979).
- 西長明, “Bioinorganic Chemistry” 化學增刊, **61**, 9179(1974), 化學同人.
- 西長明, 第13回酸化反應討論會講演要旨集, 106(1979).
- A. Nishinaga, K. Nishizawa, H. Tomita, and T. Matsuura, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 1287(1977).
- A. Nishinaga, H. Tomita, and T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.*, 2893(1979).
- 西長明, 清水正, 松浦輝男, 第13回酸化反應討論會講演要旨集, 83(1979).
- A. Nishinaga, *Jpn. Chem. Lett.*, 273(1975).
- 西長明, 清水正, 松浦輝男, 日本化學會第28回春季年會講演豫稿集III, 1817(1973).
- A. Nishinaga, T. Tojo, and T. Matsuura, *Chem. Commun.*, 896(1974).
- H. Mimoun, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1481(1969).
- P. J. Chung, *Journal of the Korea Chemical Society*, **28**, 135(1984).
- P. J. Chung, *Journal of the Korea Chemical Society*, **30**, 516(1986).
- A. C. Cope, J. M. Kriegman, and E. C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 287(1967).
- A. C. Cope and E. C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 909(1968).
- P. J. Chung, *Journal of the Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 64(1992).